

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: KITAYAMA, Hiroaki et al. Conf.:  
Appl. No.: NEW Group:  
Filed: July 24, 2003 Examiner:  
For: POLISHING COMPOSITION

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

July 24, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-223713	July 31, 2002
JAPAN	2002-231362	August 8, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
John W. Bailey, #32,881

JWB/sll  
1422-0597P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

KITAHARA et al.  
July 24, 2003  
B&B, LLP  
(703) 205 8000  
1422-0597P  
10P 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 7月31日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-223713

[ST.10/C]:

[JP2002-223713]

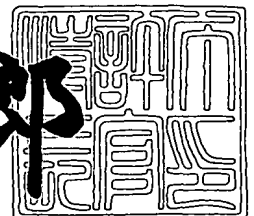
出 願 人  
Applicant(s):

花王株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033745

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP02-0544

【提出日】 平成14年 7月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/14

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 北山 博昭

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 藤井 滋夫

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 萩原 敏也

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095832

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 050739

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0012367

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ロールオフ低減剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 研磨液組成物中の研磨材の表面電位を制御する特性を有する無機化合物からなるロールオフ低減剤であって、研磨材（ $\alpha$  タイプのコランダム結晶で構成された A 1 2 0 3 純度 9 8 . 0 重量% 以上の高純度アルミナ） 2 0 重量部、クエン酸 1 重量部、水 7 8 重量部及び無機化合物 1 重量部を含有してなる基準研磨液組成物を調製した場合、該無機化合物の存在により該基準研磨液組成物中の研磨材の表面電位が -110 ~ 250 mV に制御される、ロールオフ低減剤。

【請求項 2】 無機化合物が含窒素無機酸又はその塩、含硫黄無機酸又はその塩、含燐無機酸又はその塩、含ハロゲン無機酸又はその塩、炭酸塩、シアン酸塩、及び含金属原子無機酸又はその塩からなる群より選ばれる 1 種以上である請求項 1 記載のロールオフ低減剤。

【請求項 3】 無機化合物が硫酸又は硫酸塩である請求項 1 又は 2 記載のロールオフ低減剤。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 いずれか記載のロールオフ低減剤と、研磨材と、有機酸又はその塩と、水とを含有してなる研磨液組成物。

【請求項 5】 請求項 4 記載の研磨液組成物を用いて、被研磨基板を研磨する工程を有する基板の製造方法。

【請求項 6】 研磨工程において請求項 1 ~ 3 いずれか記載のロールオフ低減剤を用いて基板のロールオフを低減する方法。

【請求項 7】 研磨工程において請求項 4 記載の研磨液組成物を用いて基板のロールオフを低減する方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、研磨工程におけるロールオフ低減剤及びそれを用いた研磨液組成物に関する。更には、該研磨液組成物を用いた基板の製造方法、研磨工程におけるロールオフ低減方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

ハードディスクは、高容量化を推進する技術に対しての要望が高まっている。高容量化への有力な手段の一つとして、研磨工程で発生するロールオフ（被研磨基板の端面だれ）を小さくし、より外周部まで記録できることが望まれている。このようなロールオフを低減した基板を製造するため、研磨パッドを堅くする、研磨荷重を小さくするといった機械的条件が検討されている。しかしながら、このような機械的研磨条件は効果があるもののいまだ充分とは言えない。また、研磨工程に使用する研磨液組成物からロールオフを低減する観点から、水酸基を持つ有機酸に代表される特定の有機酸の使用（特開 2 0 0 2 - 1 2 8 5 7 号公報）、アルミニウム塩のゾル化生成物の使用（特開 2 0 0 2 - 2 0 7 3 2 号公報）等が検討されているがロールオフを十分に低減しえるとは言い切れないのが現状である。

## 【 0 0 0 3 】

## 【発明が解決しようとする課題】

前記のように、基板の端面部が内部よりも多く研磨されるロールオフが発生するのは、基板を研磨する際の圧力が内部より、端面部の方が高いことに原因があると考えられる。そこで、本発明者らは、この圧力の差が、研磨材の砥粒の凝集力が大きいことにより、基板と研磨パッド等の研磨装置との間に研磨材が入り込む際に端面部を大きく研磨してしまうことに原因があるとする、従来にない新しい観点から、研磨材の砥粒の凝集を制御する化合物に着目することで、本発明を完成させるに至った。

## 【 0 0 0 4 】

従って、本発明は、研磨速度が十分に得られ、かつ、研磨で生じる被研磨基板のロールオフを低減し得るロールオフ低減剤、該ロールオフ低減剤を含有する研磨液組成物、該研磨液組成物を用いた基板の製造方法、該ロールオフ低減剤又は前記研磨液組成物でロールオフを低減する方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 5 】

## 【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の要旨は、

〔１〕 研磨液組成物中の研磨材の表面電位を制御する特性を有する無機化合物からなるロールオフ低減剤であって、研磨材（ $\alpha$ タイプのコランダム結晶で構成された A 1 2 0 3 純度 9 8. 0 重量%以上の高純度アルミナ）2 0 重量部、クエン酸 1 重量部、水 7 8 重量部及び無機化合物 1 重量部を含有してなる基準研磨液組成物を調製した場合、該無機化合物の存在により該基準研磨液組成物中の研磨材の表面電位が-110～250mV に制御される、ロールオフ低減剤、

〔２〕 前記〔１〕記載のロールオフ低減剤と、研磨材と、有機酸又はその塩と、水とを含有してなる研磨液組成物、

〔３〕 前記〔２〕記載の研磨液組成物を用いて、被研磨基板を研磨する工程を有する基板の製造方法、

〔４〕 研磨工程において前記〔１〕記載のロールオフ低減剤を用いて基板のロールオフを低減する方法、並びに

〔５〕 研磨工程において前記〔２〕記載の研磨液組成物を用いて基板のロールオフを低減する方法に関する。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のロールオフ低減剤は、前記のように、研磨液組成物中の研磨材の表面電位を制御する特性を有する無機化合物からなるものであって、研磨材（ $\alpha$ タイプのコランダム結晶で構成された A 1 2 0 3 純度 9 8. 0 重量%以上の高純度アルミナ）2 0 重量部、クエン酸 1 重量部、水 7 8 重量部及び無機化合物 1 重量部を含有してなる基準研磨液組成物を調製した場合、該無機化合物の存在により該基準研磨液組成物中の研磨材の表面電位（以下、特定表面電位ともいう）が-110～250mV に制御する特性を示すものである。本発明においては、かかるロールオフ低減剤を研磨液組成物に配合することにより、基板のロールオフを有意に低減することができ、外周部まで記録できる基板を生産できるという顕著な効果が発現される。

#### 【 0 0 0 7 】

本発明のロールオフ低減剤は、前記のような研磨液組成物の研磨材の表面電位制御作用に加え、被研磨基板のロールオフ低減作用を有する。これら2つの作用機構について、詳細は明らかでないが、以下のことが考えられる。即ち、本発明のロールオフ低減剤により、研磨材の表面電位が前記範囲に制御されて研磨材同士の凝集力が低下するようにコントロールされる。その結果、研磨時に高い圧力がかかる端面部では〔端面圧力>砥粒凝集力〕となり、砥粒凝集が崩壊され研磨速度が低下する。反対に、端面部に比較して圧力の低い内側では〔内部圧力<凝集力〕となり、砥粒の再凝集が発生し、研磨速度は維持される。従って、内部と外部（端面部）の研磨速度差は小さくなり、ロールオフの低減が可能となる。

## 【 0 0 0 8 】

本発明のロールオフ低減剤は、基準研磨液組成物中の研磨材の表面電位を-110～250mV に制御する無機化合物であり、かかる無機化合物としては、炭素原子を含有しない化合物、炭酸塩及びシアン酸塩等の含炭素プレnstテッド酸塩等が挙げられる。

## 【 0 0 0 9 】

本発明のロールオフ低減剤としては、ロールオフ低減の観点から特定表面電位を-110～200mV に制御するものが好ましく、より好ましくは-100～200mV であり、最も好ましくは-90 ～180mV である。

## 【 0 0 1 0 】

本発明において、無機化合物を1重量%含有してなる基準研磨液組成物とは、研磨材（ $\alpha$ タイプのコランダム結晶で構成されたA12O3純度98.0重量%以上の高純度アルミナ）20重量部、クエン酸1重量部、水78重量部、ロールオフ低減剤1重量部から構成される研磨液組成物である。従って、本発明において、表面電位は、クエン酸を含有する研磨液組成物中の研磨材の表面電位である。

## 【 0 0 1 1 】

基準研磨液組成物において研磨材として用いられる $\alpha$ タイプのコランダム結晶で構成されたA12O3純度98.0重量%以上の高純度アルミナとしては、その他の成分としてSiO<sub>2</sub>が1.2重量%以下、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.2重量%以下



、 $\text{Na}_2\text{O}$  が 0.7 重量%以下が好適であり、また、累積高さ 50% 点の粒子径が  $0.6\ \mu\text{m}$  のアルミナが好適であり、その具体例としては、フジミインコーポレーテッド社製の「WA # 1 0 0 0 0」（商品名）が挙げられる。

## 【 0 0 1 2 】

また、特定表面電位とは、研磨液組成物中の研磨材の表面電位であり、前記基準研磨液組成物を  $0.45\ \mu\text{m}$  フィルターで減圧濾過し、回収した濾過残渣である研磨材 0.1g を水 70g に再分散し、流動電位検出装置を用いて 5 ～ 6 分後の電位を特定表面電位とする。

## 【 0 0 1 3 】

また、本発明のロールオフ低減剤としては、基準研磨液組成物中の研磨材の特定表面電位を  $-110 \sim 250\text{mV}$  に制御する無機化合物であれば特に限定は無いが、表面電位制御の面、使用時の取り扱い性から水 100g に対し、0.1g 以上溶解するものが好ましく、更に好ましくは 0.5g 以上であり、より好ましくは 1 g 以上であり、最も好ましくは 5 g 以上である。

## 【 0 0 1 4 】

また、表面電位制御の面から、前記無機化合物は、イオン解離可能な化合物が好ましく、更に好ましくはブレンステッド酸又はその塩が好ましい。より好ましくはいずれの解離段でも良いが  $\text{pK}_a$ （25℃、水溶液）が  $-10 \sim 10$  となる解離段を持つブレンステッド酸又はその塩が好ましい。最も好ましくは  $\text{pK}_a$  が  $0 \sim 7$  となる解離段を持つブレンステッド酸又はその塩が好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

本発明に用いられるロールオフ低減剤としては、基板の腐食性、人体への影響の面から 100 g の水に 0.1 g 添加した際の  $\text{pH}$  が  $1 \sim 13$  の物が好ましく、更に好ましくは  $2 \sim 10$  である。

## 【 0 0 1 6 】

本発明に用いられるロールオフ低減剤に用いられる無機化合物の具体例としては、硝酸、硝酸カリウム、硝酸ニッケル、硝酸アルミニウム、亜硝酸、亜硝酸アルミニウムに代表される含窒素無機酸又はその塩、硫酸、硫酸アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸ニッケル、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、スルファ

ミン酸アンモニウムに代表される含硫黄無機酸又はその塩、リン酸、リン酸ナトリウム、リン酸ニッケル、亜リン酸カリウム、ピロリン酸アルミニウムに代表される含リン無機酸又はその塩、塩酸、塩化ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、臭化カリウムに代表される含ハロゲン無機酸又はその塩、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウムに代表される炭酸塩、シアニド酸ナトリウム、シアニド酸カリウムに代表されるシアニド酸塩、タングステン酸、モリブデン酸アンモニウム、チタン酸ナトリウムに代表される含金属原子無機酸又はその塩等が挙げられる。

## 【 0 0 1 7 】

これらの無機化合物のうち、そのロールオフ低減性を考慮した場合、多価無機酸又はその塩が好ましく、経済性の面から非金属性無機酸又はその塩が好ましい。更に、製造する基板への研磨クズ等の残留性を考慮すると、より好ましくは含硫黄無機酸又はその塩であり、最も好ましくは腐食等を考慮し、含硫黄無機酸塩が挙げられる。前記含硫黄無機酸又はその塩の中では、硫酸又は硫酸塩が特に好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

ロールオフ低減剤がイオン性無機化合物の塩である場合、陽イオン種には特に限定はなく、具体的には、金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム、有機アミン等との塩が挙げられる。金属の具体例としては、周期律表（長周期型）1 A、1 B、2 A、2 B、3 A、3 B、4 A、6 A、7 A又は8族に属する金属が挙げられる。これらの金属の中でも、ロールオフ低減の観点から1 A、3 B又は8族に属する金属が好ましく、特に好ましくは8族に属する金属である。

## 【 0 0 1 9 】

アルキルアンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

## 【 0 0 2 0 】

有機アミン等の具体例としては、ジメチルアミン、トリメチルアミン、アルカノールアミン等が挙げられる。

## 【 0 0 2 1 】

これらの陽イオン種の中では、アンモニウム、8族に属する金属が特に好ましい。

#### 【0022】

本発明のロールオフ低減剤は、研磨材と、有機酸又はその塩と、水とを含有する研磨液に配合して使用できる。このようにして得られる研磨液組成物を本明細書においては、特に「ロールオフ低減剤組成物」と呼ぶ。即ち、本発明のロールオフ低減剤組成物は少なくとも前記ロールオフ低減剤と研磨材と、有機酸又はその塩と水とを含有するものである。

#### 【0023】

ロールオフ低減剤組成物中における研磨材の表面電位を制御する前記ロールオフ低減剤の含有量は、ロールオフ低減の観点、研磨性能の観点から、研磨液組成物中0.001重量%以上が好ましく、また、経済的な観点、被研磨物の面質、研磨クズの沈降、付着の観点から、10重量%以下が好ましい。より好ましくは0.005～8重量%、さらに好ましくは0.01～5重量%、もっとも好ましくは0.05～3重量%である。なお、ロールオフ低減剤は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0024】

本発明に用いられる研磨材は、研磨用に一般に使用されている研磨材を使用することができる。該研磨材の例としては、金属；金属又は半金属の炭化物、窒化物、酸化物、ホウ化物；ダイヤモンド等が挙げられる。金属又は半金属元素は、周期律表（長周期型）の2A、2B、3A、3B、4A、4B、5A、6A、7A又は8族由来のものである。研磨材の具体例として、 $\alpha$ -アルミナ粒子、中間アルミナ粒子、アルミナゾル、炭化ケイ素粒子、ダイヤモンド粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化亜鉛粒子、酸化セリウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、コロイダルシリカ粒子、ヒュームドシリカ粒子等が挙げられ、これらを1種以上使用することは、研磨速度を向上させる観点から好ましい。また、研磨特性の必要性に応じてこれらの2種以上混合して使用してもよい。研磨剤用途別ではNi-Pメッキされたアルミニウム合金基板の粗研磨は $\alpha$ -アルミナ粒子、中間アルミナ粒子、アルミナゾル等のアルミナ粒子が好ましく、更には $\alpha$ -アルミナ粒子、中間アル

ミナ粒子との組み合わせが速度向上、表面欠陥防止及び表面粗さ低減から特に好ましく、特に $\alpha$ -アルミナ粒子と中間アルミナとして $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナとの組み合わせが特に好ましい。また、その $\alpha$ -アルミナと中間アルミナの混合比（中間アルミナ/ $\alpha$ -アルミナ、重量比）は、0.1～2が好ましく、更に好ましくは0.5～1である。また、Ni-Pメッキされたアルミニウム合金基板の仕上げ研磨にはコロイダルシリカ粒子、ヒュームドシリカ粒子等のシリカ粒子を用いることが好ましい。ガラス材質の研磨には酸化セリウム粒子、アルミナ粒子を用いることが好ましい。半導体ウェハや半導体素子等の研磨では酸化セリウム粒子、アルミナ粒子、シリカ粒子が好ましい。

## 【0025】

研磨材の一次粒子の平均粒径は、研磨速度を向上させる観点から、好ましくは0.01～3 $\mu$ m、さらに好ましくは0.01～0.8 $\mu$ m、特に好ましくは0.02～0.5 $\mu$ mである。さらに、一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合は、同様に研磨速度を向上させる観点及び被研磨物の表面粗さを低減させる観点から、その二次粒子の平均粒径は、好ましくは0.02～3 $\mu$ m、さらに好ましくは0.05～1.5 $\mu$ m、特に好ましくは0.1～1.2 $\mu$ mである。研磨材の一次粒子の平均粒径は、走査型電子顕微鏡で観察（好適には3000～30000倍）又は透過型電子顕微鏡で観察（好適には10000～300000倍）して画像解析を行い、粒径を測定することにより求めることができる。また、二次粒子の平均粒径はレーザー光回折法を用いて体積平均粒径として測定することができる。

## 【0026】

研磨材の比重は、分散性及び研磨装置への供給性及回収再利用性の観点から、その比重は2～6であることが好ましく、2～5であることがより好ましい。

研磨材の総含有量は、経済性及び表面粗さを小さくし、効率よく研磨することができるようにする観点から、ロールオフ低減剤組成物中において好ましくは1～40重量%、より好ましくは2～30重量%、さらに好ましくは3～25重量%である。

## 【0027】

本発明に用いられる有機酸又はその塩は研磨速度を向上するものであれば特に

限定はないが、モノ又は多価カルボン酸、アミノカルボン酸、アミノ酸及びそれらの塩等が挙げられる。これらの化合物はその特性から化合物群（A）と化合物群（B）に大別される。

## 【 0 0 2 8 】

化合物群（A）に属する化合物は、単独で研磨速度を向上することも可能であるが、顕著な特徴としては化合物群（B）に代表される他の速度向上剤と組み合わせた場合ロールオフを低減する作用を有する化合物である。これらの化合物群（A）と本発明での表面電位を抑制するロールオフ低減剤とを組み合わせることによってロールオフをより一層小さくすることができる。化合物群（A）の化合物としてはOH基又はSH基を含有する炭素数2～20のモノ又は多価カルボン酸、炭素数2～3のジカルボン酸、炭素数1～20のモノカルボン酸及びそれらの塩より選ばれる1種以上の化合物である。OH基又はSH基を含有するモノ又は多価カルボン酸の炭素数は水への溶解性の観点から2～20であり、2～10が好ましく、より好ましくは2～8、さらに好ましくは2～6である。例えば、ロールオフ低減の観点から、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボキシル化合物が好ましい。炭素数2～3のジカルボン酸とは即ちシュウ酸とマロン酸を指す。前記モノカルボン酸の炭素数は、水への溶解性の観点から、1～10が好ましく、より好ましくは1～8、さらに好ましくは1～5である。化合物群（A）のうち、研磨速度の面からは、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸又はその塩が好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

OH基又はSH基を含有する炭素数2～20のモノ又は多価カルボン酸、炭素数2～3のジカルボン酸、炭素数1～20のモノカルボン酸の具体例としては、特開2002-12857号公報2頁右欄44行～3頁左欄45行等に記載されているものが挙げられる。

## 【 0 0 3 0 】

OH基又はSH基を有する炭素数2～20のカルボン酸の具体例としては、グリコール酸、メルカプトコハク酸、チオグリコール酸、乳酸、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、イソクエン酸、アロクエン酸、グルコン酸、グリオキシル酸、グリセリン酸、マンデル酸、トロパ酸、ベンジル酸、

サリチル酸等が挙げられる。モノカルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸等が挙げられる。これらの中で、酢酸、シュウ酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、グリオキシル酸、クエン酸及びグルコン酸が好ましく、さらに好ましくは、シュウ酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、グリオキシル酸、クエン酸及びグルコン酸であり、特に好ましくはクエン酸である。

## 【0031】

これら化合物群(A)の塩としては、特に限定はなく、具体的には、金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム、有機アミン等との塩が挙げられる。金属の具体例としては、周期律表(長周期型)1A、1B、2A、2B、3A、3B、4A、6A、7A又は8族に属する金属が挙げられる。これらの金属の中でも、目詰まり低減の観点から1A、3A、3B、7A又は8族に属する金属が好ましく、1A、3A又は3B族に属する金属が更に好ましく、1A族に属するナトリウム、カリウムが最も好ましい。

## 【0032】

アルキルアンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

## 【0033】

有機アミン等の具体例としては、ジメチルアミン、トリメチルアミン、アルカノールアミン等が挙げられる。

## 【0034】

これらの塩の中では、アンモニウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩が特に好ましい。

## 【0035】

化合物群(A)は単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。

## 【0036】

本発明に用いる化合物群 (B) は、特に研磨速度向上の作用に優れる化合物である。化合物群 (B) としては炭素数 4 以上の OH 基又は SH 基を有しない多価カルボン酸、アミノカルボン酸、アミノ酸及びそれらの塩等が挙げられる。

速度向上の観点からは炭素数 4 以上の OH 基又は SH 基を有しない多価カルボン酸中でも炭素数 4 ~ 20 が好ましく、さらに水溶性の観点を加味すると炭素数 4 ~ 10 が好ましい。また、そのカルボン酸価数は 2 ~ 10、好ましくは 2 ~ 6、特に好ましくは 2 ~ 4 である。また、同様の観点から、アミノカルボン酸としては、1 分子中のアミノ基の数は 1 ~ 6 が好ましく、更に 1 ~ 4 が好ましい。そのカルボン酸基の数としては 1 ~ 12 が好ましく、更には 2 ~ 8 が好ましい。また、炭素数としては 1 ~ 30 が好ましく、更には 1 ~ 20 が好ましい。同様の観点からアミノ酸の炭素数としては 2 ~ 20 が好ましく、更に 2 ~ 10 が好ましい。

#### 【0037】

化合物群 (B) の具体例としては、特開 2002-30276 公報 4 頁左欄 13 行 ~ 4 頁 30 行等に記載されているものが挙げられる。

#### 【0038】

具体的にはコハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、シトラコン酸、イタコン酸、トリカルバル酸、アジピン酸、プロパン-1, 1, 2, 3-テトラカルボン酸、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、ジグリコール酸、ニトロトリ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸 (DTPA)、ヒドロオキシエチルエチレンジアミンテトラ酢酸 (HEDTA)、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸 (TTHA)、ジカルボキシメチルグルタミン酸 (GLDA)、グリシン、アラニン等が挙げられる。

これらの中でもコハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、シトラコン酸、イタコン酸、トリカルバル酸、アジピン酸、ジグリコール酸、ニトロトリ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸が好ましく、さらにコハク酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、トリカルバル酸、ジグリコール酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸がより好ましい。

【 0 0 3 9 】

これら化合物群 (B) の塩としては、前記化合物群 (A) と同様のものが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

化合物群 (B) は単独で用いても良いし、2 種以上を混合して用いても良い。更には化合物群 (A) と化合物群 (B) を組み合わせることが研磨性能のバランスの上で特に好ましい。

【 0 0 4 1 】

また、有機酸又はその塩の総含有量は、機能を発現させる観点及び経済性の観点から、好ましくはロールオフ低減剤組成物中 0. 0 1 ~ 1 0 重量%、より好ましくは 0. 0 2 ~ 7 重量%、さらに好ましくは 0. 0 3 ~ 5 重量%である。

【 0 0 4 2 】

本発明のロールオフ低減剤組成物中の水は、媒体として使用されるものであり、その含有量は被研磨物を効率良く研磨する観点から、好ましくは 5 5 ~ 9 8. 9 9 9 重量%、より好ましくは 6 0 ~ 9 7. 5 重量%、さらに好ましくは 7 0 ~ 9 6. 8 重量%である。

【 0 0 4 3 】

本発明のロールオフ低減剤組成物は、必要に応じて他の成分を含有してもよい。他の成分としては、酸化剤、防錆剤、塩基性物質等が挙げられる。酸化剤の具体例としては、特開昭63-251163 号公報 2 頁左下欄 7 行~14行、特開平3-115383 号公報 2 頁右下欄16行~3 頁左上欄11行、特開平4-275387号公報 2 頁右欄27行~3 頁左欄12行等に記載されているものが挙げられる。これらの成分は単独で用いても良いし、2 種以上を混合して用いても良い。また、その含有量は、それぞれの機能を発現させる観点及び経済性の観点から、好ましくはロールオフ低減剤組成物中 0. 0 5 ~ 2 0 重量%、より好ましくは 0. 0 5 ~ 1 0 重量%、さらに好ましくは 0. 0 5 ~ 5 重量%である。

【 0 0 4 4 】

さらに他の成分として必要に応じて殺菌剤や抗菌剤等を配合することができる。これらの殺菌剤、抗菌剤の含有量は、機能を発現する観点、研磨性能への影響



、経済面の観点からロールオフ低減剤組成物中0.0001～0.1 重量%、より好ましくは0.001 ～0.05重量%更に好ましくは0.002 ～0.02重量%である。

【 0 0 4 5 】

尚、前記ロールオフ低減剤組成物中の各成分の濃度は、研磨する際の好ましい濃度であるが、該組成物の製造時の濃度であって良い。通常、研磨液組成物は濃縮液として製造され、これを使用時に希釈して用いる場合が多い。

また、ロールオフ低減剤組成物は目的の添加物を任意の方法で添加、混合して製造することができる。

【 0 0 4 6 】

ロールオフ低減剤組成物のpHは、被研磨物の種類や要求品質等に応じて適宜決定することが好ましい。例えば、ロールオフ低減剤組成物のpHは、被研磨物の洗浄性及び加工機械の腐食防止性、作業者の安全性の観点から、2 ～12が好ましい。また被研磨物がNi-Pメッキされたアルミニウム合金基板等の金属を主対象とした精密部品用基板である場合、研磨速度の向上と表面品質の向上、パッド目詰まり防止の観点から、pHは2～10が好ましく、2～9がより好ましく、更に2～7が好ましく、特に好ましくは2～5である。さらに、半導体ウェハや半導体素子等の研磨、特にシリコン基板、ポリシリコン膜、SiO<sub>2</sub>膜等の研磨に用いる場合は、研磨速度の向上と表面品質の向上の観点から、7～12が好ましく、8～11がより好ましく、9～11が特に好ましい。該pHは、必要により、硝酸、硫酸等の無機酸、オキシカルボン酸、多価カルボン酸やアミノポリカルボン酸、アミノ酸等の有機酸、及びその金属塩やアンモニウム塩、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アミン等の塩基性物質を適宜、所望量で配合することで調整することができる。

【 0 0 4 7 】

本発明の基板の製造方法は、前記ロールオフ低減剤組成物を用いて被研磨基板を研磨する工程を有している。

本発明の対象である被研磨基板に代表される被研磨物の材質は、例えば、シリコン、アルミニウム、ニッケル、タングステン、銅、タンタル、チタン等の金属又は半金属、及びこれらの金属を主成分とした合金、ガラス、ガラス状カーボン

、アモルファスカーボン等のガラス状物質、アルミナ、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化タンタル、窒化チタン等のセラミック材料、ポリイミド樹脂等の樹脂等が挙げられる。これらの中では、アルミニウム、ニッケル、タングステン、銅等の金属及びこれらの金属を主成分とする合金が被研磨物であるか、又はそれらの金属を含んだ半導体素子等の半導体基板が被研磨物であることが好ましい。特に、Ni-Pメッキされたアルミニウム合金からなる基板を研磨する際に本発明のロールオフ低減剤組成物を用いた場合、ロールオフを特に低減できるので好ましい。従って、本発明は、前記基板のロールオフの低減方法に関する。

## 【 0 0 4 8 】

これらの被研磨物の形状には特に制限がなく、例えば、ディスク状、プレート状、スラブ状、プリズム状等の平面部を有する形状や、レンズ等の曲面部を有する形状が本発明のロールオフ低減剤組成物を用いた研磨の対象となる。その中でも、ディスク状の被研磨物の研磨に特に優れている。

## 【 0 0 4 9 】

本発明のロールオフ低減剤組成物は、精密部品用基板の研磨に好適に用いられる。例えば、磁気ディスク、光ディスク、光磁気ディスク等の磁気記録媒体の基板、フォトマスク基板、液晶用ガラス、光学レンズ、光学ミラー、光学プリズム、半導体基板等の研磨に適している。半導体基板の研磨は、シリコンウェハ（ベアウェハ）のポリッシング工程、埋め込み素子分離膜の形成工程、層間絶縁膜の平坦化工程、埋め込み金属配線の形成工程、埋め込みキャパシタ形成工程等において行われる研磨がある。本発明のロールオフ低減剤組成物は、特に磁気ディスク基板の研磨に適している。

## 【 0 0 5 0 】

また、本発明のロールオフ低減剤を用いる被研磨基板のロールオフ低減方法において、上記に挙げた被研磨基板を本発明のロールオフ低減剤を含有した研磨液又は本発明のロールオフ低減剤組成物そのものを研磨液として用いて研磨することにより、被研磨基板のロールオフを顕著に低減できる。例えば、不織布状の有機高分子系の研磨布等を貼り付けた研磨盤で基板を挟み込み、本発明のロールオフ低減剤を含有した研磨液又は本発明のロールオフ低減剤組成物を研磨面に供給

し、圧力を加えながら研磨盤や基板を動かすことにより、ロールオフを低減した基板を製造することができる。

【 0 0 5 1 】

本発明において被研磨基板に発生したロールオフは、例えば、触針式、光学式等の形状測定装置を用いて端面部分の形状を測定し、そのプロファイルより端面部分がディスク中央部に比較してどれくらい多く削れているかを数値化することにより評価することが可能である。

【 0 0 5 2 】

数値化の方法は、図 1 に示すように、ディスク中心からある距離離れた A 点と B 点と C 点といった測定曲線（被研磨基板の端面部分の形状を意味する）上の 3 点を取り、A 点と C 点を結んだ直線をベースラインとし、B 点とベースラインとの距離（D）を言うものである。ロールオフが良いとは D 値がより 0 に近い値であることを意味する。ロールオフ値は D を研磨前後のディスクの厚さの変化量の  $1/2$  で除した値を言う。

【 0 0 5 3 】

本発明のロールオフ低減剤組成物は、ポリッシング工程において特に効果があるが、これ以外の研磨工程、例えば、ラッピング工程等にも同様に適用することができる。

【 0 0 5 4 】

【実施例】

実施例 1 ～ 6、比較例 1

〔表面電位測定〕

1. 表面電位測定用研磨液組成物配合方法

イオン交換水 59 重量部にクエン酸 1 重量部を溶解した液中に研磨材（フジミインコーポレーテッド製、商品名：WA # 1 0 0 0 0）20 重量部を攪拌しながら添加し、30 分程度攪拌し、研磨液組成物（a）80 重量部を得た。

【 0 0 5 5 】

ロールオフ低減剤を 1 重量%含有する基準研磨液組成物は、研磨液組成物（a）80 重量部を充分攪拌しながら、ロールオフ低減剤の 5 重量%水溶液を 20 重

量部加え、30分程度攪拌したものとした。また、比較対象となるロールオフ低減剤を含有しない基準研磨液組成物は研磨液組成物（a）80重量部を充分攪拌しながら、イオン交換水20重量部を加え、30分程度攪拌したものとした。

【0056】

## 2. 表面電位測定法

基準研磨液組成物（実施例1～6）もしくはロールオフ低減剤を含有しない基準研磨液組成物（比較例1）の約20gを0.45 $\mu$ m親水性PFTEフィルターで5時間減圧濾過を行い、濾過残渣である研磨材を回収した。回収した研磨材を20mLビーカーに移し、直径5mmのガラス棒にて1mm程度の粒子が無くなるまですりつぶした。100mLビーカーにこの研磨材0.1gと水70gを精評し、25mmの攪拌子を入れた。流動電位検出装置（京都電子工業株式会社製電位差自動滴定装置、商品名：AT-410、流動電位検出ユニット、商品名：PCD-500）を用いてPISTを550の目盛り、攪拌500の目盛りに設定して表面電位の測定を開始し、5分後の電位を特定表面電位とした。これらの結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

	ロールオフ低減剤		表面電位 (mV)
	化合物	重量%	
実施例1	硫酸アモニウム	1.0	-70
実施例2	硫酸カリウム	1.0	-32
実施例3	硫酸ナトリウム	1.0	-31
実施例4	硫酸ニッケル	1.0	12
実施例5	硫酸アルミニウム	1.0	171
実施例6	塩化アモニウム	1.0	-31
比較例1	—	—	-123

【0058】

表1の結果より、本発明のロールオフ低減剤を含有した実施例1～6の基準研磨液組成物ではいずれも、比較例の-123mVに対して、特定表面電位が-110～250m

V に制御されることがわかる。

【 0 0 5 9 】

実施例 7 ～ 1 5 及び比較例 2 ～ 4

〔研磨用研磨液組成物配合方法〕

一次粒径の平均粒径 $0.23\mu\text{m}$ 、二次粒子の平均粒径 $0.65\mu\text{m}$ の $\alpha$ -アルミナ（純度約99.9%）16重量部、 $\theta$ -アルミナ（平均粒径 $0.22\mu\text{m}$ 、比表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、純度約99.9%）を4重量部、他の添加物として表2～3に記載のロールオフ低減剤、化合物群（A）や化合物群（B）を所定量、イオン交換水（残部）とを混合・攪拌し、研磨液組成物100重量部を得た。

【 0 0 6 0 】

研磨方法

得られた研磨液組成物をイオン交換水で3倍希釈（vol/vol）し、ランク・テラーホブソン社製のタリーステップ（触針先端サイズ： $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ 、ハイパスフィルター： $80\mu\text{m}$ 、測定長さ： $0.64\text{mm}$ ）によって測定した中心線平均粗さRaが $0.2\mu\text{m}$ 、厚さ $1.27\text{mm}$ 、直径3.5インチ（直径 $95.0\text{mm}$ ）のNi-Pメッキされたアルミニウム合金からなる基板の表面を両面加工機により、以下の両面加工機の設定条件でポリッシングし、磁気記録媒体用基板として用いられるNi-Pメッキされたアルミニウム合金基板の研磨物を得た。

両面加工機の設定条件を下記に示す。

【 0 0 6 1 】

<両面加工機の設定条件>

両面加工機：スピードファーム（株）製、9B型両面加工機

加工圧力： $9.8\text{kPa}$

研磨パッド：フジボウ（株）製、H9900（商品名）

定盤回転数： $30\text{rpm}$

研磨液組成物希釈品供給流量： $125\text{ml/min}$

研磨時間： $3.5\text{min}$

投入した基板の枚数：10枚

【 0 0 6 2 】

## 〔研磨速度〕

研磨前後の各基板の重さを計り（Sartorius 社製、商品名：BP-210S）を用いて測定し、各基板の重量変化を求め、10枚の平均値を減少量とし、それを研磨時間で割った値を重量減少速度とした。重量の減少速度を下記の式に導入し、研磨速度（ $\mu\text{m}/\text{min}$ ）に変換した。実施例7～13は、比較例2の研磨速度を、実施例14、15及び比較例4は、比較例3の研磨速度をそれぞれ基準値1として各実験例の研磨速度の相対値（相対速度）を求めた。

$$\text{重量減少速度}(\text{g}/\text{min}) = \{ \text{研磨前の重量}(\text{g}) - \text{研磨後の重量}(\text{g}) \} \\ \div \text{研磨時間}(\text{min})$$

$$\text{研磨速度}(\mu\text{m}/\text{min}) = \text{重量減少速度}(\text{g}/\text{min}) \div \text{基板片面面積}(\text{mm}^2) \\ \div \text{Ni-Pメッキ密度}(\text{g}/\text{cm}^2) \times 100000$$

## 【0063】

## 〔ロールオフ〕

Zygo社製、Maxim 3D5700（商品名）を用いて以下の条件で測定した。

レンズ：Fizeau  $\times 10$

解析ソフト：Zygo Metro Pro（商品名）

上記の装置を用いて、ディスク中心から41.5mmから47.0mmまでのディスク端部の形状を測定し、図1のように、A、B及びC点の位置をディスク中心からそれぞれ41.5mm、47mm及び43mmにとり、解析ソフトを用いて前記測定方法により、D（ベースラインとB点との位置の差）を求めた。この求められたDを研磨前後のディスク研磨量の1/2で除した値をロールオフ値とした。

## 【0064】

表2に比較例2の測定値を基準値1としたとき、表3に比較例3の測定値を基準値1としたときの相対速度、相対ロールオフ値をそれぞれ示す。

## 【0065】

【表 2】

	ロールオフ低減剤		化合物群 (A)		研磨速度 (相対値)	ロールオフ (相対値)
	化合物	重量部	化合物	重量部		
実施例 7	硫酸アンモニウム	0.5	クエン酸	1.0	1.09	0.73
実施例 8	硫酸カリウム	0.5	クエン酸	1.0	1.09	0.80
実施例 9	硫酸ナトリウム	0.5	クエン酸	1.0	1.08	0.92
実施例 10	硫酸ニッケル	0.5	クエン酸	1.0	1.04	0.95
実施例 11	硫酸アルミニウム	0.5	クエン酸	1.0	1.07	0.73
実施例 12	硫酸アンモニウム	2.0	クエン酸	1.0	1.10	0.75
実施例 13	塩化アンモニウム	0.5	クエン酸	1.0	0.94	0.78
比較例 2	—	—	クエン酸	1.0	1.00	1.00

【 0 0 6 6 】

【表 3】

	ロールオフ低減剤		化合物群 (A)				化合物群 (B)		研磨速度 (相対値)	ロールオフ (相対値)
	化合物	重量部	化合物	重量部	化合物	重量部	化合物	重量部		
実施例 14	硫酸アンモニウム	0.5	クエン酸	1.0	—	—	イタコン酸	0.5	1.05	0.81
実施例 15	硫酸アンモニウム	0.5	クエン酸	0.5	シュウ酸	0.5	イタコン酸	0.5	1.04	0.79
比較例 3	—	—	クエン酸	1.0	—	—	イタコン酸	0.5	1.00	1.00
比較例 4	—	—	クエン酸	0.5	シュウ酸	0.5	イタコン酸	0.5	0.98	0.99

【 0 0 6 7 】

表 2、3 の結果より、研磨液組成物に本発明のロールオフ低減剤を添加することで（実施例 7～15）、ロールオフ低減剤を添加しない場合に比べ（比較例 2～4）、研磨速度を低下することなくロールオフを低減できることがわかる。

また、比較例 3 と実施例 14 の比較より、数種の有機酸を混合しても、本発明の表面電位を抑制するロールオフ低減剤を添加することで、研磨速度を低下することなくロールオフを低減することができることがわかる。

【 0 0 6 8 】

【発明の効果】

本発明のロールオフ低減剤、ロールオフ低減剤を含有するロールオフ低減剤組成物を精密部品用基板等の研磨に用いることにより、該基板のロールオフを著しく低減させる効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

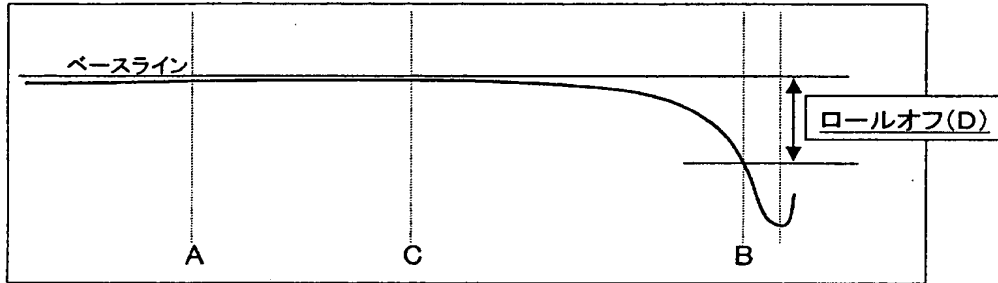
【図 1】

図 1 は、測定曲線とロールオフとの関係を示す図である。



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

研磨速度が十分に得られ、かつ、研磨で生じる被研磨基板のロールオフを低減し得るロールオフ低減剤、該ロールオフ低減剤を含有する研磨液組成物、該研磨液組成物を用いた基板の製造方法、該ロールオフ低減剤又は前記研磨液組成物でロールオフを低減する方法を提供すること。

【解決手段】

研磨液組成物中の研磨材の表面電位を制御する特性を有する無機化合物からなるロールオフ低減剤であって、研磨材（ $\alpha$  タイプのコランダム結晶で構成された A 1 2 0 3 純度 9 8 . 0 重量%以上の高純度アルミナ） 2 0 重量部、クエン酸 1 重量部、水 7 8 重量部及び無機化合物 1 重量部を含有してなる基準研磨液組成物を調製した場合、該無機化合物の存在により該基準研磨液組成物中の研磨材の表面電位が -110 ~ 250mV に制御されるロールオフ低減剤、該ロールオフ低減剤と研磨材と有機酸又はその塩と水とを含有してなる研磨液組成物、該研磨液組成物を用いて、被研磨基板を研磨する工程を有する基板の製造方法、研磨工程において前記ロールオフ低減剤又は前記研磨液組成物を用いて基板のロールオフを低減する方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名	花王株式会社